

PCT
WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM
INTERNATIONALE ANMELDIUMG VERÖPFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENABBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23024
B01J 37/00	A1	(43) Internationales
	<u></u>	Veröffentlichungsdatum: 31. August 1995 (31.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE		CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1995 (06.02.5	
(30) PricHiltsdaten: P 44 06 431.4 28. Februar 1994 (28.02.94))	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht, Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
(71) Anmeli er (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BGSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, Sturgart (DE).		
(72) Erfinder; Annuelder (nur für US): FRIESE, Karl. (TS) Erfünderingen (nur für US): FRIESE, Karl. (DE/DE); Strohgenstrasse 13, D-71229 Lombow WEBER, Lothur [DE/DE]; Kaisersleuterer Strass 70-099 Stuttgart (DE), GRUENWALD, Wenner Roemerweg 8, D-70839 Gerlüngen (DB).	rg (D) e 40,	E). D-
(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING POROUS	COM	PONENTS WITH A CATALYTIC ACTIONS
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG		
(57) Abstract	TORK	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
the catalysis of chemical reactions. A carrier (12) is impre (13, 14), in particular a noble metal or a getter material su- a ceramic substrate material, the carrier (12) being remov-	egnated ch as a ed by	able, catalytically active components (10) with internal surfaces (15) for it at the surface or in the main body of the carrier with catalytic material n alkaline-earth oxide. The impregnated carrier (12) is then sintered with variance of the catalytic material (13, 14) remains behind on the pore way is suitable for use in automobile exhaust-gas sentors.
(57) Zusammenfassung		
Katalyse chemischer Reaktionen angegeben. Formprägende Mitteln (12) insbesondere Edelmetallen oder Getterstoffen werden zusammen mit dem Grundmaterial der Keramik ge	Mittel wie E sintert,	bler, katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren Oberflächen (15) zur (12) werden auf ührer Oberfläche oder in litera Volumen mit katalytischen ränklätkimstallosiden vergittet. Die vergittenen formpsjenden Mittel (12) wobei die formprägenden Mittel (12) durch Abdampfen entfernt werden. k. Eine denart gefertigte katalytisch wirksame Schutzschicht (10) wurde

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopftögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Makswi
Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
Benis	Œ	Irland	PL	Polen
Brasilien	П	Italien	PT	Portugal
Belarus	JP.	Japan	RO	Rumanies
Kanada	KE	Keuya	RU	Russische Föderation
Zeptrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
Schweiz	KR	Republik Kerea	SI	Slowenien
Cose d'Iveire	KZ	Kasachssan	SK	Slowakei
Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
China	LK	Sri Larka	TD	Tschad
Tschechoslowakei	LU	Lanemburg	TG	Togo
Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad and Tobago
Dapemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
Soznien	MG	Madogaskar	US	Vereinigte Straten von Amerika
Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
Frankreich	MIN	Mongolei	VN	Vietnam
	Austalian Bartafot Belgien Connect Afrikanische Republik Norge Contest (Vinire Norge) Chris Tackscholweikel Tackscholweikel Tackscholweikel Spanin Spanin	Australities	Austalicin	Astatalin

Verfahren zur Herstellung poröser Teile mit katalytischer Funktion

Stand der Technik

• 5

10

15

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, katalytisch wirksamer Teile gemäß der Gattung des Hauptanspruches.

Aus der DE-Os 41 31 503 ist es bekannt, porôse, gaspermeable, keramische Teile, zum Beispiel dünne Schichten mit katalytischen Stoffen für Gassensoren herzustellen. Porôse Teile sind unter anderem Filter, Siebe, Fritten, Membranen, Schwämme und Kapillaren oder Kanâle aufweisende Körper. Als katalytisch aktive Stoffe sind Edelmetalle und/oder Edelmetalllegierungen genannt. Die Verwendung von Oxiden neben Metallen in einem einzigen Keramikteil oder auch in aneinandergrenzenden räumlich Bereichen von Keramikteilen mit jeweils einem katalytischen Mittel sind beschrieben.

Bei der Sinterung von Mischungen katalytisch aktiver Stoffe mit Keramikpulvern werden die katalytischem Mittel

25 großenteils von der Keramik vollumschlossen, wodurch ein hoher Materialverbrauch zur Erlangung ausreichender katalytischer Aktivität notwendig wird. Zur Einbringung katalytischer Stoffe in poröse keramische Teile durch Imprägnierung mit einer Salzlösung wird die Keramik mit Mitteln, die die Hohlraumform prägen und die Einstellung der Porosität erlauben, gesintert, imprägniert und erneut erhitzt. Eine gleichmäßige Verteilung der katalytischen

- 2 -

Mittel nach thermischer Entfernung der formbildenden Mittel auf der inneren Oberfläche des keramischen, permeablen Teils wird dabei nicht immer befriedigend erreicht. Nutzbare innenliegende Oberfläche des keramischen Teils liegt katalytisch unwirksam brach.

5

10

15

20

25

30

Üblicherweise werden Thermalruß, Graphit, Theobromin, Indigo, Indanhren, Polyethylen-Epoxid-Wachse und Picein als formprägende Mittel verwendet. Herzustellende Teile mit festgelegten Maßen und Formen schränken die Auswahl ein (FP-A 0 148 622).

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung formbildender Mittel formtreue, poröse, permeable Teile auf innenliegenden Oberflächen mit gleichmäßig über diese innere Oberfläche verteilten katalytisch aktiven Mitteln zu beschichten. Formprägende Mittel, deren Oberfläche katalytische Mittel aufweisen und die sich für eine automatisierbare Herstellung eignen, sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch das im Hauptanspruch gegebene Verfahren gelöst. Ein formbildendes Mittel, welches ein thermisch zersetzbarer, ausbrennbarer und/oder abdampfbarer Stoff ist, ermöglicht hierbei, auf den inneren Oberflächen des Teils katalytische Stoffe aufzubringen. Der somit festgelegte Bereich des katalytischen Mittels im Teil erhöht dessen wirksame Fläche zum Zweck der Katalyse.

Wegen der höheren katalytisch wirksamen Fläche kann der Materialverbrauch des katalytischen Mittels und des formprägenden Mittels bei gleicher katalytischer Wirksamkeit verringert werden. Eine Verkleinerung des katalytisch

- 3 -

wirksamen Teils ist möglich und der Masserückgang des Teils erweitert den mobilen Einsatz. Durch die bessere Gleichverteilung des katalytischen Materials tritt eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer des Teiles ein. Mit großen formprägenden Mitteln ist es möglich, zusammenhängende innere Oberflächenbereiche des Teils mit katalytischem Material zu bedecken. Hinsichtlich der Herstellung des Teils wird das Verfahren vereinfacht, indem keine Imprägnierung zur Einbringung des katalytischen Mittels mehr erforderlich ist, die eine thermische Nachbehandlung benörigt.

- 5

10

15

20

25

30

Werden zwei oder mohr verschiedene katalytische Mittel benutzt, so ist es möglich, unter Ausnutzung der Architektur eines formprägenden Mittels mit den katalytischen Mittels einen Katalysator an den inneren Oberflächen des Teils aufzubauen, bei dem die katalytischen Mittel in einer festen räumlichen Beziehung zueinander stehen. Außerden sind unterschiedliche Konzentrationsgradienten von Mischungen der katalytischen Mittel einstellbar. Es ist kein Problem mehr, einen aus mehreren Schichten aufgebauten Katalysator auf den

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale entstehen weitere Vorteile.

inneren Oberflächen des Teils herzustellen.

Durch das Aufbringen der katalytisch wirksamen Mittel auf die Oberfläche der formprägenden Mittel können auf den inneren Oberflächen des Teils zusammenhängende Bereiche oder Muster mit katalytischem Material versehen werden.

Durch verschiedene katalytisch wirksame Mittel auf der Oberfläche der formprägenden Mittel ist es möglich

katalytische Mittel unterschiedlichen chemischen Reaktionsbedingungen anzupassen. Um zum Beispiel CO, HC, NC_X und O₂ in Automobilabgasen in das thermodynamische Gleichgewicht umzusetzen sind, vorzugsweise Rh-Katalysatoren bei tiefen, Pt-Katalysatoren bei hohen Temperaturen nebeneinander wirksam. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung ist eine Trennung katalytischer Mittel möglich, die sich anderfalls mischen würden und dadurch ihre Wirkung einbüßen. Eine Legierungsbildung von Pt mit Rh kann so vermieden werden.

10

15

20

Insbesondere für den Fall, daß die Pulverkörner annähernd Kugelform aufweisen, wird ein besonders günstiges Verhältnis von Oberfläche:Volumen bei festem Porenradius für die Katalyse nutzbar. Ferner kann durch die Wahl der Abmessungen von formprägenden Mitteln und mit katalytischen Mitteln versehenen formprägenden Mitteln die Permeabilität des Teils mit bekannten Abmessungen gezielt eingestellt werden. Mit den erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, die katalytischen Mittel auf einfache Weise an die formprägenden Mittel zu binden.

Ein Zusatz von Theobromin zu Dickschichtpasten bzw.

keramischen Formmassen der Grundsubstanz des Teils, der

vährend des Sinterns sublimiert und definierte Hohlräume
hinterläßt eignet sich vorzüglich für die automatisierte
Siebdruckrechnik.

- 5 -

Zeichnung

Die Figur zeigt einen Schnitt durch ein poröses Teil mit katalytisch wirksamen Seschichtungen auf den

5 Porenoberflächen.

10

15

20

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Figur 1 zeigt schematisch ein poröses Teil 10, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist. Der Kanal 16 ist aus aneinanderliegenden Poren 12 zusammengewachsen, deren innere Oberflächen 15 katalytische Mittel 13 und/oder 14 aufweisen. Ferner ist eine isolierte, zum Beispiel kugelförmige, katalytisch unwirksame Pore 17 im Teil 10 dargestellt. Das poröse Teil 10 ist aus Zirkoniumdioxidkeramik, das katalytische Mittel 13 ist ein Getter- oder Fangstoff, vorzugsweise vom aus Oxiden, vorzugsweise vom Erdalkalimetalloxiden, und das katalytische Mittel 14 ist ein Edelmetall, insbesondere Platin oder Rhodium. Ein Gas 11, beispielsweise das Abgas einer Wärmekraftmaschine, strömt von der Oberfläche des permeablen Teils 10 in den Kanal 16 zur Rückseite des Teils 10 und tritt

Die formprägenden Mittel werden mit chemischen Fällprozessen, durch stromloses Abscheiden auf Pulverteilchen, durch Bedampfen von Pulverteilchen, durch laserinduzierte Zersetzung von Gasen auf Pulverteilchen oder im Wirhelbett mit Stäuben auf den Pulverteilchen mit katalytischen Mitteln 13, 14 beschichtet oder diese katalytischen Mittel werden ins Volumen des formprägenden Mittels eingebracht. Die Nachbehandlung einer katalytischen Platinschicht zur Erhöhung

dort aus. Vereinzelt sind isoliert liegende Poren erkennbar.

- 6 -

der Haftfestigkeit auf Picein erfolgte vorteilhaft im Formiergasstrom bei 900 Grad Celsius, für Rhodium als katalytisches Mittel sind 1000 Grad Celsius vorteilhafter. Als Formiergas wurde eine Mischung von 10 Teilen Wasserstoff und 90 Teilen Stickstoff eingesetzt.

Zur Herstellung des Teils 15 werden Pulver, die den Stoff des Teils 10 bilden, mit Pulvern formprägender Mittel, die katalytische Mittel 13, 14 aufweisen, vereint, vorzugsweise gemischt, gerührt oder gesprüht und anschließend gesintert. Die Sintertemperatur der Mischung liegt zwischen 500 und 1600 Grad Celsius für Zirkoniumdioxidpulver mit Piceinpulver fester Korngröße von d = 4 Mikrometer. Die Schrumpfung des Teils 10 führt zu einem Durchmesser der Poren, der kleiner als der urprüngliche Korndurchmesser der formprägenden Mittel mit katalytischen Mitteln ist. Als formprägende Mittel werden vorzugsweise mit Platin vergütetes Picein, mit Rhodium vergütetes Theobromin oder bei größeren formprägenden Körnern Platin neben Rhodium eingesetzt. Es sind auch Körner mit teilweiser Beschichtung eines oder mehrerer katalytischer Mittel neben- oder aufeinander einsetzbar. Die unterschiedliche Teilchengröße und -form ist in Figur 1 sichtbar. Es ist als eine Abwandlung auch denkbar, Gettersubstanzen, zum Beispiel LiAlO2, anstelle von katalytisch aktiven Substanzen einzusetzen.

Beispiel 1

5

10

15

20

25

30

Zur Herstellung eines porôsen Keramikteils 10 wird ein Thermalrußpulver mit einer Korngröße von 1 bis 150 Mikrometer Korndurchmesser mit einem Zirkoniumdioxidpulver, das bis zu 5 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält, mit einem organischen Binder und mit einem Weichmacher unter Zusazz eines

- 7 -

Lösungsmittels vermahlen. Nach dem Sintern bei 1600 Grad Celsius erhält man ein poröses Keramikteil. Alternativ werden Indigo, Picein, Polys sylenwachs oder Theobromin als formprädende Mittel. næsetzt.

. 5

10

Beispiel 2

Zur Herstellung eines porösen Keramikteils 10 mit katalytisch wirksamen Substanzen wird ein Pulver wie in Beispiel 1 beschrieben eingesetzt, nachdem es vorausgehend mit Platin beschichtet worden ist. Das formprägende Mittel wird an seiner Oberfläche durch chemische Fällprozesse, insbesondere Reduktion von Metallsalzlösungen, die zur Abscheidung von katalytisch wirksamem Platin oder Rhodium führen, veroüter.

15 Beispiel 3

Die Korndurchmesser des Piceinpulvers, des Theobrominpulvers und des Katalytisch unwirksamen formprägenden Pulvers werden zur Abstimmung an den Einsatzzweck unterschiedlich groß gewählt.

20

Beispiel 4

Eine Pulvermischung aus Theobrominpulver mit Platinoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver wird von einer Pulvermischung aus Piceinpulver mit

25 Rhodiumoberflächenschicht und Zirkoniumdioxidpulver überschichtet und gesintert.

Beispiel 5

Für die Herstellung eines rechteckigen Kanals von 100

Mikrometer Kanalhöhe wird eine 165 Mikrometer dicke und 165

Mikrometer breite Schicht aus Paste auf ein keramisches

Substrat gedruckt und durch die größer gewählten Maße die

- 8 -

Schrumpfung berücksichtigt. Die Paste wurde wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben hergestellt, jedoch kein Zirkoniumdioxid und Yttriumoxid verwendet. Die erhaltene pastöse Masse wird mittels eines üblichen automatisierten Siebdruckverfahrens, 2um Beispiel Tamponprint, auf ein keramisches Substrat aufgedruckt. Nach dem Aufbringen einer keramischen Abdeckschicht wird diese Abdeckschicht im Stickstoffstrom bei 900 Grad Celsius gefestigt. In einem anschließenden

Brennschritt an Luft oder in oxidierender Atmosphäre werden 10 die formprägenden Mittel rückstandsfrei ausgebrannt. Es folgt die Sinterung bei 1600 Grad Celsius.

15

20

25

Für die oben genannten Beispiele erwies es sich als vorteilhaft für die Porengröße höchstens den 0.2-fachen Wert der zu fertigenden Schichtdicke des Keramikteils zu wählen. was einem Anwendungsbereich von 2 bis 15 Mikrometern entsprach. Die Schichtdicke des aufgebrachten katalytisch wirksamen Materials auf den Formpräger war besonders vorteilhaft, wenn der Durchmesser der formprägenden Körner den zehnfachen Wert der Schichtdicke einer schichtförmigen katalytischen Substanz ausmachte. Durch die vorher mittels Sieben festlegbare Korngröße der formprägenden Mittel wird die Porositat des Teils 10 hinsichtlich Teildichte, Permeabilität und des Durchmessers der Poren festlegbar. Als formprägende Mittel für Keramikteile sind Staub, Suspensionen, Pasten, Granulat, Festteilchen oder vorgefertigte Volumenteile zur Keramikteilherstellung verwendhar

Ansprüche

 1. Verfahren zur Herstellung poröser, gaspermeabler, Katalytisch wirksamer Teile (10) mit inneren oberflächen (15) zur Katalyse chemischer Reaktionen von oder mit Gasen (11) oder als Getter (13), mit formprägenden Mitteln (12) für die innere Oberfläche (15), welche am gefertigten Teil (10)
 10 entfernt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die formprägenden Mittel (12) katalytische Mittel (13, 14) aufweisen, welche nach dem Ausbrennen und/oder Abdampfen der formprägenden Mittel (12) in den Poren des Teils (10) verbleiben.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß formprägende Mittel auf ihrer Oberfläche mit einem katalytisch wirksamen Mittel (13, 14) beschichtet sind, welches nach der thermischen Entfernung der formprägenden Mittel auf innenliegende Oberflächen (15) der fertigen Teile (10) gelangt.
 - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte einzelne formprägende Mittel verschiedene katalytische Mittel (13, 14) auf der Oberfläche (15)
- 25 aufweist.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Mischung von formprägenden Körnern (12), die unterschiedliche Katalysatorsubstanzen (13, 14), insbesondere Pt und/oder Rh aufweisen.

- 10 -

- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als formprägendes Mittel ein Pulver mit im wesentlichen kugelförmigen Körnern eingesetzt wird, deren mittlerer Korndurchmesser kleiner als das 0,2-fache kleinste Maß eines schichtförmigen Teils (10) ist.
- 6. Verfahrer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytische Mittel (13, 14) als Schicht auf dem formbildenden Korn aufgebracht wird, wobei die Schichtdicke höchstens das 0,1-fache der Korndurchmesser ist.

10

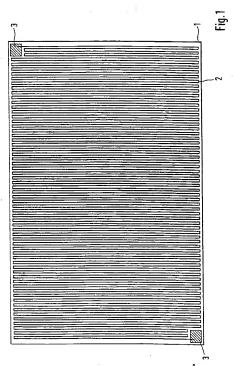
15

20

25

30

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das formprägende Mittel ein Pulver ist, dessen Körner durch chemische Fällung oder stromlose Abscheidung oder Bedampfung aus der Gasphase beschichtet werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung (13, 14) auf den formbildenden Körnern einer thermischen Nachbehandlung (Sintern) unterzogen werden zur Erhöhung der Haftfestigkeit der Beschichtung.
- 9. Formprägende Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet. daß Pulver aus Picein, Thermalruß, Theobromin, Indigo, Polyethylen oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt werden.
- 10. Katalytische Mittel für das Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von aktiven Metallen oder Legierungen, insbesondere von Rh, Pd und Pt, und/oder Gettermaterialen aus Erdalkalioxiden oder gemischten Oxiden $\mathrm{MIN}^{\mathrm{III}}\mathrm{O}_2$, wobei M, N Metalle sind, insbesondere Lihl O_2 , sind.



NOT TO BE TAKEN INTO CONSIDERATION FOR THE PURPOSES OF INTENATIONAL PROCESSING

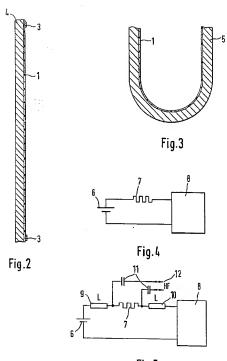


Fig.5

NOT TO BE TAKEN INTO CONSIDERATION FOR THE PURPOSES OF INTERNATIONAL PROCESSING

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

		PLI/L	JE 95/00148
A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1. 6 B01J37/00		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
B. FIEL	DS SEARCHED		
Minimum de	ocumentation searched (classification system followed by	classification symbols)	
Int.C	1. 6 B01J		
Documentat	on searched other than minimum documentation to the e	xtent that such documents are inclu	ded in the fields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name t	of data base and, where practicable.	search (erms used)
C DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a	propriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
Х	GB-A1 110 852 (VARTA AG) 24 A see the whole document	pril 1968	1,2,4, 7-10
A	DE-A-41 31 503 (ROBERT BOSCH 1993 cited in the application see the whole document	GMBH) 01 April	1-10
A	EP-A-0 444 495 (DEGUSSA AG) 4 1991 see the whole document	September	1-4,9,10
А	DE-A-42 15 481 (SIEMENS AG) 1 1993	8 November	1
A	DE-A-22 10 438 (SIEMENS AG) 1973 see claims 1-11; figures 1-4	06 September	1,2
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	X See patent family and	-x.
"A" document to be of ; "E" earlier de "L" document cited to special r "O" document means "P" document the prior	nategories of cited documents: Addinging the governal state of the an which is one considered Addinging the governal state of the an which is one considered Addinging the governal state of the an extending the content of the published one or after the interestional filling date if which are pur throw double on principly claimed, or which is establish the published one of accordant stations or other stated (as specified) if referring to a or or il disclosure, suc, subhishide or other stated (as specified) if published principle to the international filling date but laser than if yet accidented citual completion of the international search p. 1995 (15.06.95)	date and not in conflict with it the principle or theory under! "X" document of particular releva- considered acceleration is tal- step when the document is tal- "Y" document of particular releva- considered to involve an in-	nee: the claimed invention cannot be e considered to involve an rovestive to allow once; the claimed invention cannot be vestive step when the document is ner such documents, such combination led in the art or patent family
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer	
	an Patent Office	Annoused attres	
Facsimile No		Telephone No.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/DE 95/00148

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α EP-A-O 148 622 (NGK INSULATORS) 17 July 1-10 cited in the application

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Into ional Application No

information on patent family members

PCT/DE 95/00148

		95/00148			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		- Publication date	
GB-A-1110852		CA-A- CH-A-	939196 451885	01-01-74	
		DE-A-	1966501	16-11-72	
		DE-A-	1930482	02-01-70	
		FR-A-	2010987	20-02-70	
		FR-A-	1451664	05-12-66	
		GB-A-	1280822	05-07-72	
		NL-A-	6909180	17-12-69	
		US-A~	3481789	02-12-69	
		US-A-	3556458	19-01-71	
DE-A-4131503	01-04-93	AU-A-	2481592	27-04-93	
		WO-A-	9306472	01-04-93	
		EP-A-	0604468	06-07-94	
		JP-T-	6510854	01-12-94	
EP-A-444495	04-09-91	DE-A-	4006346	05-09-91	
		DE-D-	59100311	30-09-93	
		ES-T-	2026437	01-01-94	
		JP-A-	6142527	24-05-94	
		US-A-	5139993	18-08-92	
DE-A-4215481	18-11-93	NONE			
DE-A-2210438	06-09-73	BE-A-	795941	27-08-73	
		CA-A-	1034563	11-07-78	
		FR-A,B	2174960	19-10-73	
		GB-A-	1402206	06-08-75	
		JP-A-	48103611	26-12-73	
		NL-A-	7301719	06-09-73	
		SE-B-	395837	29-08-77	
EP-A-148622	17-07-85	JP→C-	1729917	29-01-93	
		JP-B-	4017386	25-03-92	
		JP-A-	60135756	19-07-85	
		DE-A- US-A-	3475227	22-12-88	
			4610741	09-09-86	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen PCT/DE 95/00148

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B01J37/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 801.)

Recherchierte aber nicht zum Mindestgrußtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank, und evil. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEIJENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
7	GB-A-1 110 852 (VARTA AG) 24.April 1968	1,2,4,
	siehe das ganze Dokument	
A	DE-A-41 31 503 (ROBERT BOSCH GMBH) 1.April	1-10
	1993 in der Anmeldung erwähnt	
	siehe das ganze Dokument	
A	EP-A-0 444 495 (DEGUSSA AG) 4.September	1-4,9,10
	1991 siehe das ganze Dokument	
^	DE-A-42 15 481 (SIEMENS AG) 18.November 1993	1
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Forsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als hesonders bedeutsam anzusehen ist.	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeddedt oder dem Prioritätedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzaps oder der ihr zugrundeliegen
"I" Silteret Dobument der jedoch serr am oder mich dem jedometerselen	Ermindung zugründenegenden Prinzaps oder der ihr zugründenegen

Erfindung zügrundeliegtnehe Prinzips oder der ihr zügrundeniegene Thoone angegeben ist
"X" Veröffenlichung von besonderer Bedeutung, die beauspruchte Erfindunk kann alleis aufgrund dieser Veröffenlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden

Annetdedam veröffertildt veröfen it.

Veröffendlichung om benndere Bedautnig de besauproulde Effindum eine Meine Steffendlichung der besauproulde Effindum eine Steffendlichung der Steffe

Datum des Ahschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2 1, 06, 95 15.Juni 1995

Name und Postanschriß der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Palentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripwrit Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fac (+31-70) 340-3016 Cubas Alcaraz, J

٠ ١

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int sonales Aktonzeichen PCT/DE 95/00148

C (V-design	- ALC PROPERTY AND ADDRESS OF THE PARTY AND AD	PC1/DE 95/	00148
Kategoric*	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommt	nden Teile B	etr. Anspruch Nr.
A	DE-A-22 10 438 (SIEMENS AG) 6.September 1973		1,2
	siehe Ansprüche 1-11; Abbildungen 1-4		
١	EP-A-0 148 622 (NGK INSULATORS) 17.Juli 1985		1-10
	in der Anmeldung erwähnt		
	•		
ĺ	^ *		
ļ	≠** `		
İ			
İ			
		+	
		1	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr ionales Aktenzeichen
PCT/DF 95/00148

	PC1/DE 95/00148			
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Date Patentfamilie Veröffe		Datum der Veröffentlichung
GB-A-1110852		CA-A- CH-A-	939196 451885	01-01-74
	ν,	DE-A-	1966501	16-11-72
	**	DE-A-	1930482	02-01-70
	•	FR-A-	2010987	20-02-70
		FR-A-	1451664	05-12-66
		GB-A-	1280822	05-07-72
		NL-A-	6909180	17-12-69
		US-A	3481789	02-12-69
		US-A-	3556458	19-01-71
DE-A-4131503	01-04-93	AU-A-	2481592	27-04-93
		WO-A-	9306472	01-04-93
		EP-A-	0604468	06-07-94
		JP-T-	6510854	01-12-94
EP-A-444495	04-09-91	DE-A-	4006346	05-09-91
		DE-D-	59100311	30-09-93
		ES-T-	2026437	01-01-94
		JP-A-	6142527	24-05-94
		US-A-	5139993	18-08-92
DE-A-4215481	18-11-93	KEINE		
DE-A-2210438	06-09-73	BE-A-	795941	27-08-73
		CA-A-	1034563	11 - 07-78
		FR-A,B	2174960	19-10-73
		GB-A-	1402206	06-08-75
		JP-A-	48103611	26-12-73
		NL-A- SE -B-	7301719	06-09-73
		2F-R-	395837	29-08-77
EP-A-148622	17-07-85	JP-C-	1729917	29-01-93
		JP-B-	4017386	25-03-92
		JP-A-	60135756	19-07-85
		DE-A- US-A-	3475227 4610741	22-12-88 09-09-86